

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-291391

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

C 25 C 3/28

6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高純度チタンの製造方法

⑯ 特 願 平2-93229

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

⑱ 発 明 者 新 藤 裕 一 郎 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 西 村 栄 二 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 黒 木 正 美 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度チタンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 熔融塩電解法により高純度チタンを製造する方法において、浴組成としてはナトリウムイオンが10wt%以下である塩化物浴で電解することを特徴とする高純度チタンの製造方法。

(2) 融点が400℃以下の低い電解浴を用いて電解を行なう場合、電解温度が550～900℃の範囲で行なうことを特徴とする第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、高純度チタンの製造方法に関するものであり、特に半導体デバイス製造用の高純度チタンターゲットを製造するのに適する高純度チタン材の製造に関するものである。本発明を基礎として作製されたチタンターゲットは、VLSI

の障壁層及びアルミニウムに替わる配線材としての活用が有望視される。

## 発明の従来技術

従来、半導体デバイスにおける層間の膜バリヤ材としては、シリコン酸化膜が主に用いられてきたが、LSIの高集積化に伴い、モリブテン、タングステン等の高融点金属の一つとして特にチタンの活用に関心が高まっている。また、従来から用いられてきたアルミニウムに代えてチタンを配線材として用いる試みも進んでいる。こうしたチタン層間膜バリヤや配線は代表的に、チタン製ターゲットをアルゴン中でスパッタすることにより形成される。チタンターゲットは、市販のチタン原料を成型、焼結あるいは溶解した後、加工することにより製造されている。

半導体デバイス素子の性能の信頼性を向上させるために、

- (1) Na, K, Li等のアルカリ金属
- (2) U, Th等の放射性元素
- (3) Fe, Cr, Cu等の重金属

## (4) 酸素

のような不純物の低減化が必要である。Na, K等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動し、MOS-LSI界面特性の劣化の原因となる。U等の放射性元素は該元素より放出する $\alpha$ 線によって素子のソフトエラーの原因となる。Fe等の重金属もまた界面接合部のトラブルの原因となる。酸素は特性劣化を招く。

ちなみに、最近の1MDRAM及び4MDRAMで要求されているチタターゲットの純度は5N(99.999%, 但しガス成分を除く)となっている。即ち、Na, K等のアルカリ金属含有率はそれぞれ0.1ppm以下、Fe, Cr, Cu等の重金属含有率は夫々0.5ppm以下とされ、更には酸素含有率は150ppm以下、好ましくは100ppm以下であることが要求されている。

現在工業的に製造されている純チタンは上記の重金属元素、ガス成分の他、アルカリ金属元素も多く含有しており、このままの純度では半導体分

野に用いることは出来ない。

そこで、純チタンを更に高純度化する方法として、熔融塩電解法が一つの方法として採用されている。この方法により、純度6N以上(ガス成分除き)が達成されている。しかし、電解浴としてNaClあるいはNaCl(25-100wt%)-KCl(0-75wt%)浴等を使用する場合、電解後半で電析Ti中のCuが増加するという傾向がみられる。そのため、純度6N以上の保証が困難となってしまう。純度6N以上を保証するためには、途中で電解を中止しなければならず、その結果、収率が悪化してしまいコスト高になってしまう。一方、原料のチタンスポンジもCu含有量の低い、具体的には5ppm以下のチタンスポンジを購入しなければならず、コスト高であった。

この原因を詳細に検討した結果、ナトリウムイオンが銅イオンと鉛イオンを形成するためであることを見出し、以下の発明をなした。

発明の構成

即ち、本発明は

(1) 熔融塩電解法により高純度チタンを製造する方法において、浴組成としてはナトリウムイオンが10wt%以下である塩化物浴で電解することとを特徴とする高純度チタンの製造方法

(2) 融点が400℃以下の低い電解浴を用いて電解を行なう場合、電解温度が550～900℃、好ましくは600～750℃の範囲で行なうことを特徴とする上記(1)記載の方法である。

発明の具体的説明

本発明で用いる電解浴は、LiCl(0-100wt%)-KCl(0-100wt%), MgCl<sub>2</sub>(0-100wt%)-NaCl(0-25wt%)-KCl(0-100wt%)等である。

Tiの電解浴としては通常NaCl浴あるいはNaCl(44wt%)-KCl(56wt%)浴が多く用いられている。電解温度は、通常NaCl浴で850℃、NaCl(44wt%)-KCl(56wt%)浴で700～750℃である。しかし、この電解浴で電解を実施した場合、第1図に示すごとく電解後半になってCuが増加する傾向にある。しかし、このN

aCl浴が25wt%(Naイオンで10wt%)以下の場合は、この傾向が見られない。つまり、第2図に示すごとく電解後半になってもCuの増加傾向がみられず、この結果6N以上の保証ができかつ収率の向上も望める。表1には、電解8回目でのNaイオン濃度変化による電析Ti中のCu含有量を示す。Naイオンが10wt%以下では、第1表に示すごとくCuが0.1ppm以下であり6Nの保証ができる。

第 1 表

Naイオン濃度 (%)	Cu含有量 (ppm)
0	< 0.1
5	< 0.1
10	< 0.1
12	0.5
17	1.4
39	2.0

一方、LiCl-KCl等の融点が低い浴(400℃以下)を用いる場合、通常400～500

第 2 表

温度 (°C)	電析 T i の 形 態
4 5 0	粉 状、海 綿 状
5 5 0	樹 枝 状、一 部 海 綿 状
6 5 0	樹 枝 状
7 5 0	樹 枝 状、一 部 六 角 板 状
8 5 0	六 角 板 状、針 状
9 0 0	針 状

で電解が行なわれる。しかし、この温度での電析 T i の形状は、海綿状あるいは粉末状になってしまう。この状態では、酸素が多く、またロスも多くなり収率が悪化してしまう。そこで、第 2 表に示すごとく浴温を 5 5 0 ~ 9 0 0 °C 好ましくは 6 0 0 ~ 7 5 0 °C にすることによって、電析 T i の形状を粗大な結晶、具体的には六角板状、樹枝状にすることにより酸素の低減及び収率の向上等が計られる。各温度による電析 T i の形状を表 2 に示す。5 5 0 °C 以上であれば、電析 T i の形状が大部分樹枝状、あるいは六角板状になり非常に好ましい状態となる。一方、9 0 0 °C より多くなると浴の蒸発が激しくなり電解の操業に支障をきたし、また、炉材からのコンタミを受け純度の向上は望めない。

以下余白

以上の事を考慮しながら、第 3 図に示す装置を用いて、L i C l - K C l 浴で実施した熔融塩電解精製の操業例を、以下に説明する。

まず、ニッケル製ルツボ 6 に粉状無水精製塩化カリウム (K C l) 及び塩化リチウム (L i C l) を所定量装入し、電解槽容器 1 に入れ、容器蓋 3 を密閉状態で取り付け、これを電気炉 2 にセットする。

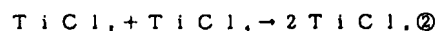
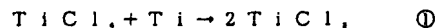
粉状 K C l, L i C l の水分によるチタンスポンジの酸化を避けるために、前操作として L i C l - K C l は一旦熔融凝固せしめられる。パイプ

1 0 から真空ポンプで内部を排気しながら電気炉 2 で約 7 0 0 °C まで加熱する。この加熱により L i C l - K C l 中の水分は完全に除去される。次に、A r のような不活性ガスを大気圧以上に封入し、温度を K C l の融点 (7 7 6 °C) 以上に上げ、L i C l - K C l を熔融する。その後、大気圧以下に圧力が下がらないようにしつつ約 2 0 0 °C まで冷却して、L i C l - K C l を凝固せしめる。

容器蓋 3 を開放して、チタンスポンジを入れたバスケット 8 を支持するニッケル製パイプ 7 を蓋 3 に取り付け、バスケットが凝固した L i C l - K C l の上に置かれるよう蓋 3 を再セットする。

次に、再び排気しながら L i C l - K C l を再熔融し、不活性ガスを封入し、チタンスポンジの入ったニッケルバスケットを降下して L i C l - K C l 浴内に沈める。

次の操作として、ニッケルパイプを通してチタンスポンジ底部に T i C l<sub>3</sub> (液体) をマイクロポンプによって所定の流量で浴温約 6 0 0 °C で導入して、以下の反応を進行せしめる。



①の主反応で L i C l - K C l 浴中に T i C l<sub>3</sub> が生成し、同時に②の反応も一部に起こって T i C l<sub>2</sub> が生成する。平均原子価として、2. 0 ~ 2. 5 になるように、T i C l<sub>3</sub> 注入量は設定される。

その後、カソード棒 9 が上チャンバーの上部から降ろされ、その下端がルツボの底面の少し上になるよう設定して固定する。同じくバスケットも同様の位置にパイプの調整を通して位置調整する。

こうして、アノード 1 1 を陽極、カソード 1 2 を陰極として電解が行なわれる。カソード電流密度は、0. 3 A/cm<sup>2</sup> を数時間、1 A/cm<sup>2</sup> を数十時間、1. 5 A/cm<sup>2</sup> を数時間と段階的に変更して実施される。これは、電流密度が低いと電析 T i は粗大となり好ましい形状となるが、生産性は悪くなる。逆に電流密度が高いと生産性は向上するが、電析 T i は微細となり、浴の巻き込み等が起こり不純

になりやすい。また、後の工程で用いられる電子ビーム溶解等でスブラッシュが多くなり収率の低下を招く。また、電解当初から $1.0 \text{ A/cm}^2$ で行なうと、カソード近傍の電析Tiは微細となり浴の巻き込み等が起こり不純になりやすい。このようなことから、電流密度を段階的に変更すれば生産性も良くなり、収率の向上が望める。但しこれらの値は条件によってかなり変更されうる。

電解により、アノードでは原料のTiと、Tiより電極電位が卑であるNa, K, U, Th, Mn等の不純物が溶出する。逆に、Tiより電極電位が貴であるFe, Cr, Ni等は溶出しないうでスポンジ内に残留するかスライムで沈降する。一方のカソードではTiとそれより貴な金属だけが析出する。本発明では、浴中に溶けだす不純物が実質皆無なので、Ti電析にあたってはこうした不純物が一緒に析出することはない。

ある所定時間電解した後、電解浴温度を保持したままカソード棒に電析したTiを上チャンバー内に引き上げてゲートバルブ4を閉じる。電析Ti

iを酸化防止のため上チャンバーの水冷ジャケットにて急速に冷した後、ゲートバルブ上のフランジを外して取り出す。

別のカソード棒を代わりにセットし、先と同じ条件で第2回以降の電解操作を実施する。約8～9回でスポンジTiはほとんどなくなるため、ポート15よりスポンジTiを補加する。この際、電解槽内に不活性ガスを流して空気の侵入を防止する。

LiCl-KCl浴では、こうして不純物Cuの含有量が増加せず連続的に電解操業できる。また、電析Tiも粗大であり、収率も良い。

取り出した電析Tiは、水洗及び酸洗い後真空乾燥して高純度Tiを得る。

高純度Tiは、電子ビーム溶解、真空溶解等の方法によってインゴットとなし、鍛造加工等を経てスパッタリング用高純度チタナーゲットに仕上げる。不純物除去効果の大きい電子ビーム溶解法の採用がより好ましい。電子ビーム溶解に供される成形体は冷間加圧により得ることが好ましい。

得られたインゴットは、最終的に所望の形態のターゲットへと加工される。

このターゲットを用いて例えばアルゴンガス中でスパッタすることにより、膜或いは配線が形成される。

#### 実施例

第3図の装置を用いて、浴組成としてLiCl-KCl、浴温度として $720^\circ\text{C}$ で熔融塩電解精製を実施した例を示す。ニッケル製ルツボに粉状無水精製塩化リチウム $20.7 \text{ kg}$ 、粉状無水精製塩化カリウム $25.3 \text{ kg}$ を装入しこれを電解槽容器に入れ、容器蓋を密閉状態で取付けて、電気炉にセットした。粉状LiCl, KClの水分によるチタンスポンジの酸化を避けるために、前操作として真空ポンプで内部を排気しながら約 $600^\circ\text{C}$ まで加熱し、ついで、Arをゲージ圧 $0.1 \text{ kg/cm}^2$ まで封入して、さらに温度を $800^\circ\text{C}$ まであげてLiCl, KClを熔融した。その後大気圧以下にAr圧力が下がらないに約 $200^\circ\text{C}$ まで冷却した。

蓋開放後、 $20 \text{ kg}$ のチタンスポンジを入れたニッケル製バスケット(3φ多孔板)を支持するニッケル製パイプを蓋に取り付け、バスケットがLiCl-KClが凝固した上の空間に置かれるよう蓋を再セットした。また、カソード棒はチタン製とした。

次に、再び排気しながらLiCl-KClを再熔融しArを封入し、チタンスポンジの入ったニッケルバスケットを降下して浴内に沈めた。

次に、ニッケルパイプを通じてチタンスポンジ底部にTiCl<sub>4</sub>(液体)をマイクロポンプによって導入した。一日達浴した結果、浴中のTiCl<sub>4</sub>が $5.5 \text{ wt}\%$ 、TiCl<sub>3</sub>が $1.5 \text{ wt}\%$ になった。

カソード電流密度は、 $0.3 \text{ A/cm}^2$ を $4 \text{ hr}$ 、 $1.0 \text{ A/cm}^2$ を $18 \text{ hr}$ 、 $1.5 \text{ A/cm}^2$ を $4 \text{ hr}$ 実施した。これにより、電析Ti $2 \text{ kg}$ を得た。この操作を断続的に8回繰返した。その結果、電析Ti中のCu含有量の増加は見られず、 $0.1 \text{ ppm}$ 以下であった。8回目の電析Ti中の不純

物分析結果を第3表に示す。

第 3 表  
(ppm)

元素	チタンスポンジ	電析チタン	EBインゴット
Na	—	90	<0.02
K	—	95	<0.02
Mg	100	<0.1	<0.05
Al	10	<0.1	<0.1
Fe	100	<0.05	<0.05
Cr	10	0.1	<0.1
Ni	20	<0.05	<0.05
Cu	15	<0.1	<0.1
Mn	20	1	<0.1
Sn	30	<0.1	<0.1
Co	10	<0.1	<0.1
U	—	<0.001	<0.001
Th	—	<0.001	<0.001
O	450	80	80
H	30	<10	<10
N	30	<10	<10
C	20	<10	<10

次に、再び排気しながらNaCl-KClを再熔融しArを封入し、チタンスポンジの入ったニッケルバスケットを降下して浴内に沈めた。

次に、ニッケルパイプを通じてチタンスポンジ底部にTiCl<sub>4</sub> (液体)をマイクロポンプによって導入した。一日達浴した結果、浴中のTiCl<sub>4</sub>が5.6wt%、TiCl<sub>3</sub>が1.4wt%になった。

カソード電流密度は、0.3A/cm<sup>2</sup>を4hr、1.0A/cm<sup>2</sup>を18hr、1.5A/cm<sup>2</sup>を4hr実施した。これにより、電析Ti2kgを得た。この操作を断続的に8回繰返した。その結果、不純物Cuの含有量が5回目以降から増加する傾向にあった。8回目の電析Ti中の不純物分析結果を第4表に示す。

以下余白

#### 比較例

NaCl (45wt%) - KCl (55wt%)浴で前述の操作を行なった。すなわち、ニッケル製ルツボに粉状無水精製塩化ナトリウム20.7kg、粉状無水精製塩化カリウム25.3kgを装入しこれを電解槽容器に入れ、容器蓋を密閉状態で取付けて、電気炉にセットした。粉状NaCl、KClの水分によるチタンスポンジの酸化を避けるために、前操作として真空ポンプで内部を排気しながら約750℃まで加熱した。ついで、Arをゲージ圧0.1kg/cm<sup>2</sup>まで封入し、温度を850℃まで加熱してNaCl、KClを熔融した。その後大気圧以下にAr圧力が下がらないに約500℃まで冷却した。

蓋開放後、20kgのチタンスポンジを入れたニッケル製バスケット(3φ多孔板)を支持するニッケル製パイプを蓋に取り付け、バスケットがNaCl-KClが凝固した上の空間に置かれるよう蓋を再セットした。また、カソード棒はチタン製とした。

第 4 表

(ppm)

元素	チタンスポンジ	電析チタン	EBインゴット
Na	—	90	<0.02
K	—	95	<0.02
Mg	100	<0.1	<0.05
Al	10	<0.1	<0.1
Fe	100	<0.05	<0.05
Cr	10	0.1	<0.1
Ni	20	<0.05	<0.05
Cu	1	1	1
Mn	20	1	<0.1
Sn	30	<0.1	<0.1
Co	10	<0.1	<0.1
U	—	<0.001	<0.001
Th	—	<0.001	<0.001
O	450	80	80
H	30	<10	<10
N	30	<10	<10
C	20	<10	<10

## 発明の効果

本発明によって、高い収率で6Nの高純度チタンが得られる。一方、値段の安いチタンスポンジ原料を購入することができ、低コスト化が可能となった。これを用いることによって、益々高集積化が進みつつある半導体デバイスにおいて信頼性の高い、LSI用層間膜バリア材及び配線材等の構成部品の作製を可能とするターゲットを工業規模で低コストで製造することが可能となる。

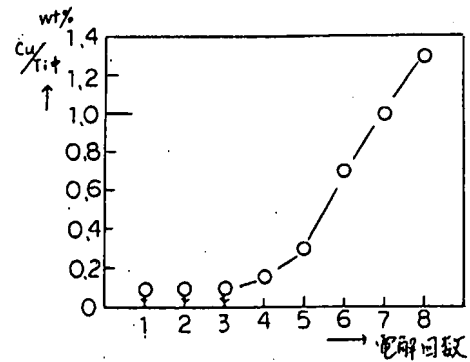
## 4. 図面の簡単な説明

第1図はNaCl-KCl浴を用いて電解を行った場合の電解回数によるTi中のCuの含有率の変化を示したものである。

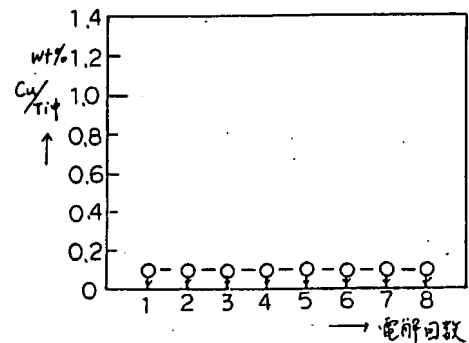
第2図はLiCl-KCl浴を用いて電解を行った場合の電解回数によるTi中のCuの含有率の変化を示したものである。

第3図は、今回用いた熔融塩電解の装置の一例である。

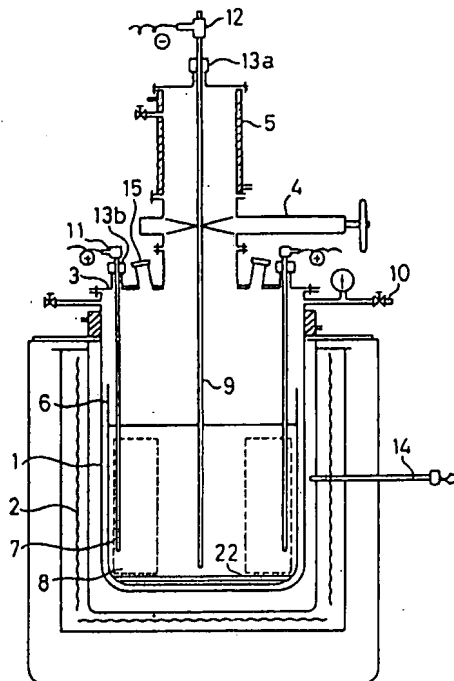
特許出願人 日本鉱業株式会社  
代理人 弁理士(7569)並川啓志



第1図



第2図



第3図